

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-080912

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B01J 27/043

(21)Application number : 11-257457

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL  
OSHIMA SATORU  
AGO HIROKI  
YUMURA MORIO  
UCHIDA KUNIO  
IGASAKI FUMIKAZU  
KURIKI YASUNORI

(22)Date of filing : 10.09.1999

(72)Inventor : OSHIMA SATORU  
AGO HIROKI  
YUMURA MORIO  
UCHIDA KUNIO  
IGASAKI FUMIKAZU  
KURIKI YASUNORI

## (54) PRODUCTION OF CARBON NANOTUBE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To industrially advantageously produce carbon nanotubes.

SOLUTION: When a carbon-containing material is thermally decomposed in the presence of a catalyst substrate to produce carbon nanotubes, a series of steps, that is, (i) a step for thermally decomposing the carbon-containing material in the presence of the catalyst substrate to form the carbon nanotubes on the substrate, (ii) a step for separating the formed carbon nanotubes from the substrate, (iii) a step for applying and drying a catalyst fluid containing hyperfine catalyst particles on the substrate after the separation of the carbon nanotubes to regenerate the catalyst substrate and (iv) a step for thermally decomposing the carbon-containing material in the presence of the regenerated catalyst substrate to form the carbon nanotubes on the substrate are repeatedly carried out.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.08.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-15044

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 21.09.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開2001-80912

( P 2 0 0 1 - 8 0 9 1 2 A )

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001. 3. 27)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I         | テームコード | (参考)    |
|----------------------------|------|-------------|--------|---------|
| C01B 31/02                 | 101  | C01B 31/02  | 101    | F 4G046 |
| B01J 27/043                |      | B01J 27/043 |        | M 4G069 |

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

|           |                            |                  |  |
|-----------|----------------------------|------------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平11-257457               | (71) 出願人         | 000001144<br>工業技術院長<br>東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 |
| (22) 出願日  | 平成11年 9 月10日 (1999. 9. 10) | (74) 上記 1 名の復代理人 | 100074505<br>弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)                 |
|           |                            | (71) 出願人         | 597045538<br>大嶋 哲<br>千葉県我孫子市並木 5 - 2 - 17      |
|           |                            | (71) 出願人         | 599123153<br>吾郷 浩樹<br>茨城県つくば市吾妻 1 - 603 - 422  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブを工業的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 含炭素材料を触媒基材の存在下で熱分解してカーボンナノチューブを製造する方法において、

( i ) 触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、 ( i i ) 該生成したカーボンナノチューブを該基材から分離する工程、 ( i i i ) 該カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒超微粒子を含む触媒液を塗布乾燥して、触媒基材を再生する工程、 ( i v ) 該再生基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、からなる一連の工程を繰返し行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 含炭素材料を触媒基材の存在下で熱分解してカーボンナノチューブを製造する方法において、

(i) 触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、(i i) 該生成したカーボンナノチューブを該基材から分離する工程、(i i i) 該カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒超微粒子を含む触媒液を塗布乾燥して、触媒基材を再生する工程、(i v) 該再生触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、からなる一連の工程を繰返し行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 該一連の工程を、連続的又は間欠的に移動する触媒基材を用いて、同じ密閉容器内において行う請求項 1 の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを工業的に有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】カーボンナノチューブは、直径が 1 ～ 10 nm で数 10 nm ～ 数  $\mu$  m 程度の長さを有する最も微細な中空炭素繊維である。このようなカーボンナノチューブは、大画面平面ディスプレイに用いられるフィールドエミッション用電子源や、自動車用の大容量燃料電池のための水素吸蔵材料として有用な物質であることから、その工業的製造方法の開発が強く望まれている。カーボンナノチューブを製造する方法として、触媒基材の存在下で含炭素原料を熱分解させて、その基材上にカーボンナノチューブを生成させる方法が知られている。この方法で用いる触媒基材の製法としては、基材表面に微細な細孔を作り、そこに触媒金属を埋め込む方法や、金属板のエッチングにより微小な金属粒子を作製する方法等が用いられている。しかしながら、前記の方法においては、その触媒基板の作製に大きな困難を要する上、その操作を連続化することがむづかしく、實際上、パッチ方式で実施されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、カーボンナノチューブを工業的に有利に製造する方法を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、含炭素材料を触媒基材の存在下で熱分解してカーボンナノチューブを製造する方法において、(i) 触媒基材の存在下で含炭素材料

を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、(i i) 該生成したカーボンナノチューブを該基材から分離する工程、(i i i) 該カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒超微粒子を含む触媒液を塗布乾燥して、触媒基材を再生する工程、(i v) 該再生触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、からなる一連の工程を繰返し行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明で用いる触媒基材は、基材上に触媒液を塗布し、乾燥することによって作製される。この場合、触媒液は、含炭素材料を熱分解してカーボンナノチューブを合成する際の触媒となる触媒金属超微粒子を溶媒中に分散させたマイクロエマルジョンからなる。この触媒液において、その触媒金属としては、通常、遷移金属が用いられる。この触媒金属としては、特に V から VIII 族の金属、例えば、ニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、銅、バナジウム、パラジウム等が挙げられる。本発明で用いる触媒は金属であることができる。他、金属の化合物、例えば金属ホウ化物、金属酸化物等であることができ、カーボンナノチューブの合成に触媒作用を有するものであればどのようなものでもよい。その触媒は溶媒中に超微粒子状で分散し、その平均粒径は、通常、1 ～ 20 nm 程度である。その触媒超微粒子の液中濃度は 0.1 ～ 10 重量%、好ましくは 1 ～ 5 重量%である。その溶媒としては、水及び各種の有機溶媒が用いられる。有機溶媒には、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等が包含される。その具体例としては、例えば、メタノール、プロピルアルコール、アミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、オクチルアルコール、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘプタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、n-デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。本発明では、その沸点が 50 ～ 200℃ の範囲にある有機溶媒の使用が好ましい。

【0006】前記触媒液の調製方法としては、触媒超微粒子を溶媒中に均一に分散し得る方法であればよく、任意の方法を用いることができる。その好ましい調製方法においては、先ず、有機溶媒に界面活性剤を加えて溶解させる。次に、この界面活性剤を含む有機溶媒に対して、その有機溶媒に可溶性の触媒金属化合物を添加し、溶解させる。次いで、この有機溶媒中の触媒金属化合物を還元し、超微粒子状の不溶性触媒金属を生成させることにより、触媒金属超微粒子を含むマイクロエマルジョンが得られる。前記界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、好ましくはカチオン性界面活性剤やアニオン性界面活性剤が用いられる。この場合、カチオン性界面活性剤としては、炭素数 8 ～ 22、好ましくは 12 ～ 18 の長鎖アルキル基やアルケニル基を有する第 4 級アンモ

ニウム塩を用いることができる。その具体例としては、ジデシルジメチルアンモニウムブロマイド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（又はクロライド）等を挙げることができる。アニオン性界面活性剤の具体例としては、ジオクチルスルホサッシーネートナトリウム塩が挙げられる。界面活性剤の使用割合は、溶液中、1～20重量%、好ましくは7～15重量%である。前記可溶性触媒金属化合物としては、触媒金属のハロゲン化物（塩化物、臭化物等）、有機酸塩（酢酸塩等）、有機錯塩（アセチルアセテート塩等）、硝酸塩等が挙げられる。

【0007】溶液中の触媒金属化合物の還元法としては、水素ガスを用いる還元法の他、ヒドラジンや水素化ホウ素ナトリウム等の化学的還元剤を用いる方法が挙げられるが、化学的還元剤の使用が好ましい。この化学的還元剤を用いる還元方法は、常温において、理論量の1モル倍以上、好ましくは2～10モル倍の化学的還元剤を溶液に攪拌下で添加することによって実施される。この場合、その化学的還元剤は、水溶液や有機溶媒溶液の形態で添加することができる。

【0008】前記のようにして得られる触媒超微粒子を含むマイクロエマルジョンは、そのまま触媒液として使用することができるが、このものはカーボンナノチューブの合成に好ましくない界面活性剤を含むことから、その界面活性剤を除去して用いるのが好ましい。マイクロエマルジョンからの界面活性剤の除去は、そのマイクロエマルジョンを遠心処理して、触媒相と溶媒相とに分離し、その溶媒相を除去した後、その触媒相を溶媒中に再び分散させてマイクロエマルジョンとする。このような操作を複数回、通常、2～8回、好ましくは3～5回繰返すことにより、界面活性剤濃度が1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下の触媒液を得る。その他の方法として、ウルトラフィルターを用いた透析法により、超微粒子を抽出濃縮することも可能である。

【0009】本発明による他の好ましい触媒液の調製方法においては、水溶性の触媒金属化合物をあらかじめ水溶液とし、この水溶液を界面活性剤の存在下で有機溶媒中に超微粒子状で分散させ、得られたマイクロエマルジョンを前記と同様にして後処理することにより実施される。水溶液中の触媒金属化合物の濃度は、0.05モル/リットル以下、好ましくは0.02モル/リットル以下であり、その下限値は特に制約されないが、通常、0.0001モル/リットル程度である。

【0010】前記においては、液中に溶解する触媒金属化合物を還元し、金属状態に還元する方法を示したが、この還元法による金属への還元に代えて、金属水酸化物や、金属酸化物、金属硫化物等の不溶性金属化合物の沈

殿を生成させる通常の沈殿法も採用することができる。

【0011】本発明の触媒液を用いて触媒基材を作製するには、基材上に触媒液を塗布し、乾燥する。基材としては、従来公知の各種のものを用いることができる。この基材としては、シリコンや、セラミックス、ステンレス等の耐熱性の材料であればよく、特に制約されないが、疎水性表面を有するものが好ましい。本発明では、このような材料を少なくともその表面に有するものが用いられる。その形状は、シート状、板体状、柱状、筒状等であることができる。本発明では、平板状の大面积基材を有利に用いることができる。この大面积基材は、平面ディスプレイに用いられるフィールドエミッション用電子源を作製する際の触媒基材として有利に用いられる。基材上に触媒液を塗布する方法としては、従来公知の各種の方法を用いることができる。このような方法としては、ハケ塗り法、ロール塗布法、スプレー塗布法、スピコート法、表面改質した基材への含浸法等が包含される。本発明では、スクリーン印刷等の印刷法や、微小ノズルから液体を噴出させるインクジェット法等を好ましく採用することができる。触媒液を基材上に塗布する場合、その触媒液は、基材に対して、その全面に均一に塗布することができる他、線状、帯状、格子状、ドット状、その他の任意のパターン状に塗布することができる。触媒液の塗布された基材は、これを乾燥することにより、表面に触媒超微粒子の付着した触媒基材を得ることができる。基材上の触媒粒子は、カーボンナノチューブの生成を促進させる状態であればよく、金属状態の他、金属硫化物や金属ホウ化物、金属酸化物、金属水酸化物等の状態であることができる。金属硫化物の場合には、その基材上の金属状態の超微粒子に対して、硫化水素等の硫化剤を反応させることによって得ることができる。基材上の触媒超微粒子の付着量は、 $100\text{ cm}^2$  当たり  $10^{-10}$  ～  $10^{-1}$  モルの割合である。

【0012】本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解し、その基材上にカーボンナノチューブを生成させるカーボンナノチューブ生成工程と、その基材上に生成したカーボンナノチューブを基材から分離するカーボンナノチューブ分離工程を包含する。カーボンナノチューブ生成工程は、その触媒基材に含炭素材料の気体を接触させた状態においてその含炭素材料の気体を高温に加熱し、熱分解させることにより実施される。この場合の含炭素材料の加熱方法には、マイクロ波加熱、電気ヒータによる加熱、レーザによる加熱等の各種の加熱方法が包含されるが、加熱帯域を特定化し得る点で、マイクロ波加熱の使用が好ましい。

【0013】触媒基材からのカーボンナノチューブの分離は、その基材面にスクレーパの刃先を接触させ、その基材からカーボンナノチューブを搔落して分離することができる。前記したように、本発明で用いる基材は移動

していることから、そのスクレーパの刃先を基材面に接触させると、その基材面に生成したカーボンナノチューブは、そのスクレーパの刃先により掻落される。スクレーパとしては、基板面に生成したカーボンナノチューブをその基材から分離し得るものであればよく、特に制約されるものではないが、通常は、鋭利な刃先を有するブレードを用いることができる。

【0014】本発明の方法は、カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒液を塗布乾燥させて、触媒基材を再生する触媒基材再生工程を包含する。この触媒基材の再生は、前記した触媒基材の作製工程と同様に実施することができる。このように再生された触媒基材は、その表面が活性化されたもので、含炭素材料の気体をその表面に接触させた状態で熱分解させることにより、その基材面にカーボンナノチューブを生成することができる。

【0015】本発明の方法は、前記したカーボンナノチューブの生成工程、カーボンナノチューブの分離工程及び触媒基板の再生工程からなる一連の工程を繰返し行うことによって実施される。この場合、それらの一連の工程は、触媒基材として回転移動又は往復移動するものを用い、同じ密閉性容器内において繰返し行うのが好ましい。

【0016】図1に本発明の実施に際して用いられるフロー説明図を示す。図1において、11は密閉容器、12はガス導入管、13はガス排出管を示す。Aは、触媒基材と、加熱装置と、スクレーパとからなる密閉容器内に配置される設備を示す。容器内設備Aは、前記した一連の工程を連続的又は間欠的に繰返し実施し得るものであればよく、その具体的構造例を図2～図4に示す。これらの図において、1は触媒基材、2は触媒液塗布器、3は触媒液塗布面（活性化表面）、4はマイクロ波発振器、5は導波管、6はカーボンナノチューブ、7はスクレーパ、8は回転軸を各示す。

【0017】図2に示した設備Aにおいて、円板状の触媒基材1は連続的又は間欠的に回転する。この設備Aを用いてカーボンナノチューブを製造する際には、その基材1の表面に触媒液塗布器2から触媒液を塗布乾燥して基材表面を活性化させる。この活性化表面3を有する触媒基材は、その回転軸9により矢印方向に回転していることから、導波管5の位置に移動し、ここでマイクロ波の照射を受ける。マイクロ波の照射を受けた基材面は、高温に加熱され、この基材面に接触する含炭素材料の気体は熱分解され、その基材面にカーボンナノチューブが生成される。カーボンナノチューブの生成した基材面は、その回転によりスクレーパ7の位置に移動し、ここでその基材上のカーボンナノチューブはそのスクレーパ7により掻落される。カーボンナノチューブの掻落された後の基材面は、その回転により、触媒液塗布器2の位置に移動し、ここで触媒液が塗布乾燥される。

【0018】図3に示した設備Aにおいて、長方形の板体からなる触媒基材1は、矢印方向に連続的又は間欠的に往復移動する。この設備Aを用いてカーボンナノチューブを製造する際には、図面において左側方向（又は下方向）に移動するその基材1の表面に触媒液塗布器2から触媒液を塗布乾燥して基材表面を活性化させる。この活性化表面3を有する触媒基材は、矢印方向に往復移動することから、導波管5の位置に移動し、ここでマイクロ波の照射を受ける。高マイクロ波の照射を受けた基材面は、高温は加熱され、この基材面に接触する含炭素材料の気体は熱分解され、その基材面にカーボンナノチューブが生成される。カーボンナノチューブの生成した基材面は、その基材の移動によりスクレーパ7の位置に移動し、ここでその基材上のカーボンナノチューブはそのスクレーパ7により掻落される。基材1の右端a（又は上端a）がスクレーパ7の位置より左側（又は下方）まで移動したときに、基材1は右方向（又は上方向）に移動し、その基材の左端（又は下端）が触媒液塗布器2の位置より右端（又は上側）にまで移動したときに、基材1は再び左側（又は下方向）に移動する。基材1が右側（又は上方向）に移動するときには、そのマイクロ波発振器4及び触媒液塗布器2は、その操作停止するかあるいはその移動を急速に行う。

【0019】図4に示した設備Aにおいて、円柱状又は円筒状の触媒基材1は連続的又は間欠的に回転する。この設備Aを用いてカーボンナノチューブを製造する際には、その基材1の側面に触媒液塗布器2から触媒液を塗布乾燥して基材表面を活性化させる。この活性化表面3を有する触媒基材は、その回転軸8により矢印方向に回転されていることから、導波管5の位置に移動し、ここでマイクロ波の照射を受ける。マイクロ波の照射を受けた基材面は、高温は加熱され、この基材面に接触する含炭素材料の気体は熱分解され、その基材面にカーボンナノチューブが生成される。カーボンナノチューブの生成した基材面は、その回転によりスクレーパ7の位置に移動し、ここでその基材上のカーボンナノチューブはそのスクレーパ7により掻落される。カーボンナノチューブの掻落された後の基材面は、その回転により、触媒液塗布器2の位置に移動し、ここで触媒液が塗布乾燥される。

【0020】前記で示した容器内設備Aは、いずれもその加熱装置としてマイクロ波発振器を用いるものであるが、その加熱装置としては、電気加熱炉を用いることも可能である。この場合には、その容器内が高温に保持されることから、触媒液塗布器2は、これを断熱材で保護するとともに、水冷して、触媒液の蒸発による損失を防止する。

【0021】本発明で用いる含炭素材料は特に制約されず、高温で炭素化されるものであればよい。このようなものとしては、一酸化炭素の他、メタン、エタン、プロ

パン、ブタン等の飽和炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテン、イソブテン等の不飽和炭化水素；アセチレン等のアセチレン系化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素、これらの混合物（例えば、ナフサや軽油等）等が包含される。本発明では、取扱いの容易さや、価格の点、炭素含有率等の点から、有機炭素材料、特に、沸点が80～144℃の液状芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、それらの混合物の使用が好ましい。

【0022】前記含炭素材料を熱分解する場合、その含炭素材料の気体中に水素ガスをキャリアガスとして混入することができる。また、含炭素材料には、硫化水素やメルカプタン等のイオウ化合物を適量加えることができる。これにより、基材上に真っ直ぐなカーボンナノチューブを得ることができる。

【0023】図1に示した装置を用いてカーボンナノチューブの製造を行うには、気体状の含炭素材料又は液体状の含炭素材料を気化させて形成した気体を、水素等のキャリアガスや気体状のイオウ化合物もしくはイオウ化合物を気化して形成した気体とともに、ガス導入管12を介して密閉容器11内に導入する。容器11内には、設備Aが配設されており、この容器内において、前記した一連の工程が繰返し実施される。容器11内の温度は、含炭素材料を熱分解する方式により異なるが、マイクロ波による加熱装置を用いる場合、その加熱帯域は、そのマイクロ波発振器に連通する導波管により特定化されるので、その加熱帯域のみが高温加熱される。従って、密閉容器内の空間温度はそれ程高温にならず、通常500℃以下である。一方、電気加熱炉等で密閉容器を加熱する場合には、その容器内温度は、その含炭素材料の熱分解温度（たとえば、400～1500℃、好ましくは800～1200℃）に保持される。前記設備Aで得られるカーボンナノチューブは、その容器間底部に収容され、一方、容器内のガスは、真空排気系に連通するガス排出管13を介して排出される。

#### 【0024】

【発明の効果】本発明によれば、カーボンナノチューブを連続的かつ安価に製造することができるので、その産業的意義は多大である。

#### 【0025】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 【0026】実施例1

##### （1）触媒液の調製

トルエン9g中にカチオン性界面活性剤であるジデシルジメチルアンモニウムブロマイド（DDAB）を1g溶かし1時間攪拌する。次に塩化コバルト六水和物12mgを溶液中に導入し、さらに1時間攪拌する。この溶液は透明な水色を示す。その後、0.005Mの水素化ホウ素ナトリウム水溶液を15μl滴下して塩化コバルト

を還元する。滴下後、溶液は黒く懸濁し銀白色の沈殿物を生じる。次に、この沈殿物を含む溶液を12000rpmで10分間遠心分離機にかけ、上澄みを除去した後、トルエンを追加して再分散し、遠心処理する工程を4回繰り返すことにより、余分な界面活性剤を除去し、コバルト粒子を精製する。このようにして得られた触媒液において、そのコバルト粒子の平均粒径は、約4nmであった。また、その界面活性剤濃度は、1重量%以下であった。

#### 【0027】（2）触媒基材の作製

前記（1）で得た触媒液を、5mm四方のシリコン基材上に滴下して、均一な触媒液膜を形成した後、これを室温で乾燥してその基材面にコバルト粒子を付着させた。これにより、表面にコバルト粒子が均一に付着した触媒基材を得ることができた。次に、この触媒基材のコバルト粒子に対して、硫化水素/水素混合ガス（硫化水素濃度：10モル%）を400℃で2時間流通接触させて、硫化水素の還元とコバルト粒子の硫化を同時に行って、硫化コバルト粒子が表面に付着した触媒基材を得た。

#### 【0028】（3）カーボンナノチューブの合成

前記（2）で得た触媒基材を密閉容器に入れ、アセチレン/N<sub>2</sub>混合ガス（アセチレン濃度：1モル%）を流通させながらその基材表面に、-350～-400Vのバイアス電圧をかけながら、マイクロ波導波管を介してマイクロ波（周波数：2450MHz）を照射した。このマイクロ波照射した。次に、この基材を容器から取出した。この基材垂直に配向した真っ直ぐなカーボンナノチューブが生成されていることが確認された。このカーボンナノチューブをブレード刃により基材から搔落して分離した。次に、このカーボンナノチューブを分離した後の基材を用い、前記一連の操作を繰返した。この場合にも、基材上にカーボンナノチューブが生成していることが確認された。

【0029】前記カーボンナノチューブの合成においては、容器内における基材の移動、触媒液の塗布及び生成したカーボンナノチューブの基材からの分離は行わなかったが、これらの操作は、実装置においては、適当な装置の配置により、容易に実施することができるものである。従って、同一容器内において、前記一連の操作を繰返し行うことにより、カーボンナノチューブを連続的に製造することができ、工業的に有利なプロセスを得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施する場合のフロー説明図である。

【図2】本発明の実施例に際して密閉容器内に配置される設備の1つの例についての構造説明図である。

【図3】本発明の実施例に際して密閉容器内に配置される設備の他の例についての構造説明図である。

【図4】本発明の実施例に際して密閉容器内に配置され

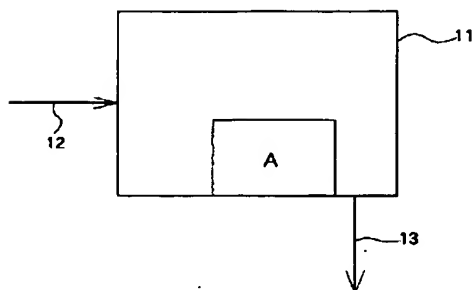
る設備のさらに他の例についての構造説明図である。

【符号の説明】

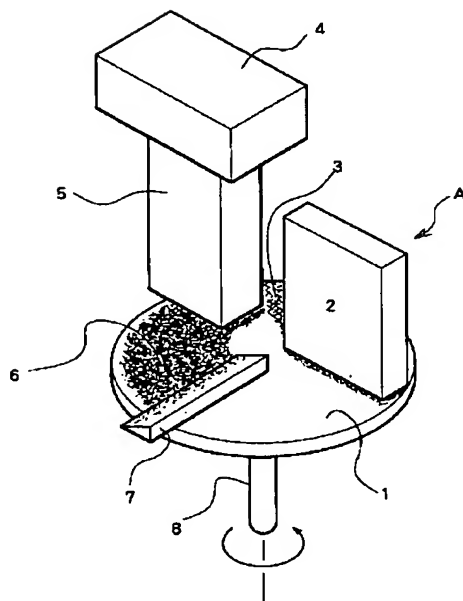
- 1 基材
- 2 触媒液塗布器
- 3 触媒液塗布面

- 4 マイクロ波発振器
- 5 導波管
- 6 カーボンナノチューブ
- 7 スクレーパー
- 11 密閉容器

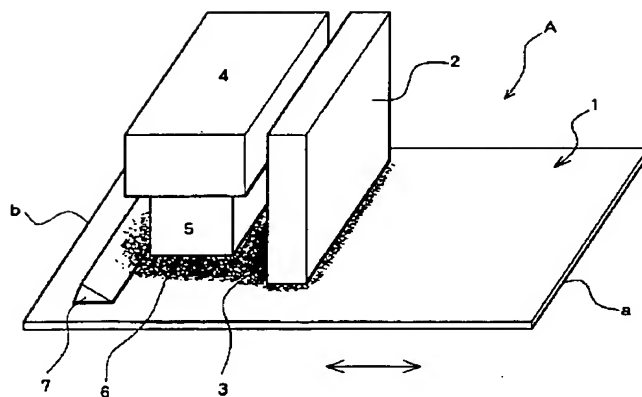
【図 1】



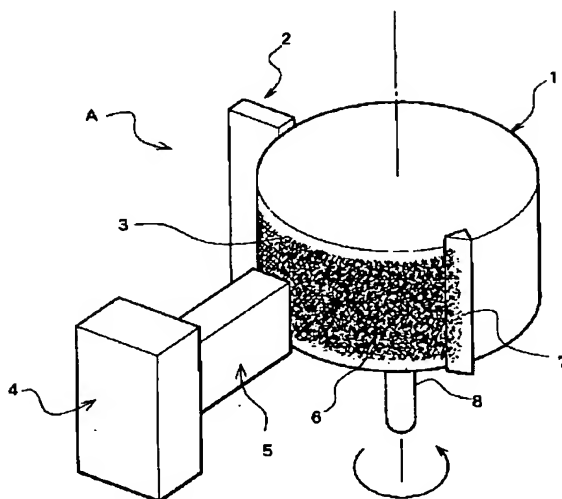
【図 2】



【図 3】



【図 4】





## 【手続補正書】

【提出日】平成12年7月17日(2000. 7. 17)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含炭素材料を触媒基材の存在下で熱分解してカーボンナノチューブを製造する方法において、

(i) 触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、(i i) 該生成したカーボンナノチューブを該基材から分離する工程、(i i i) 該カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒超微粒子を含む触媒液を塗布乾燥して、触媒基材を再生する工程、(i v) 該再生触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、からなる一連の工程を、連続的又は間欠的に回転又は往復移動する触媒基材を用いて、同じ密閉容器内において繰返し行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、含炭素材料を触媒基材の存在下で熱分解してカーボンナノチューブを製造する方法において、(i) 触媒基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、(i i) 該生成したカーボンナノチューブを該基材から分離する工程、(i i i) 該カーボンナノチューブを分離した後の基材上に触媒超微粒子を含む触媒液を塗布乾燥して、触媒基材を再生する工程、(i v) 該再生基材の存在下で含炭素材料を熱分解させて該基材上にカーボンナノチューブを生成させる工程、からなる一連の工程を、連続的又は間欠的に回転又は往復移動する触媒基材を用いて、同じ密閉容器内において繰返し行うことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法が提供される。

フロントページの続き

(71)出願人 597045549

湯村 守雄

茨城県つくば市竹園3-411-4

(71)出願人 598129118

内田 邦夫

茨城県つくば市吾妻2-805-1207

(71)出願人 597045561

伊ヶ崎 文和

茨城県つくば市松代5-629-2

(71)出願人 597045550

栗木 安則

茨城県つくば市並木2-142-102

(74)上記6名の代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

(72)発明者 大嶋 哲

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 吾郷 浩樹

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 湯村 守雄

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 内田 邦夫

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 伊ヶ崎 文和

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 栗木 安則

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院  
物質工学工業技術研究所内

Fターム(参考) 4G046 CA01 CC01 CC06 CC08

4G069 AA03 AA08 BB02A BB04A

BB09B BB18A BC31A BC54A

BC59A BC66A BC67A BC67B

BC68A BC72A BD01A BD01B

BD05B CB81 DA06 EA01Y

EA08 FA03 FB17 FB18 FB19

FB20 FC04